Über die
Tautomerie bei Benzimidazolen.

Inaugural-Dissertation

zur

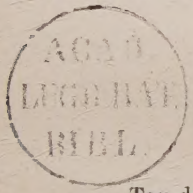
Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen



vorgelegt von

Hermann Klöffler
aus Kassel.

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Juni 1907.

Erlangen.
K. b. Hof- u. Univ.-Buchdruckerei von Junge & Sohn.
1907.

183

Gedruckt mit Genehmigung der philosophischen Fakultät der Universität Erlangen.

Referent: Herr Professor Dr. O. Fischer.

Dekan: Herr Professor Dr. Lenk.

Meinen lieben Eltern!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

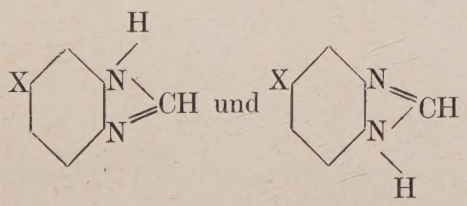
https://archive.org/details/IA41549813_0022

Theoretischer Teil.

Die vorliegende Untersuchung beschäftigt sich mit der weiteren Aufklärung über die Konstitution der Imidazole. Die große Klasse von Stickstoffbasen hat nach den verschiedensten Richtungen seit langer Zeit die Aufmerksamkeit der Forscher wegen ihrer leichten Bildung und ihrer Beziehungen zu natürlich vorkommenden Substanzen erregt.

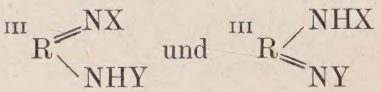
Die Bildung der Imidazole ist verhältnismäßig einfach, z. B. entsteht das Benzimidazol durch Erhitzen von o-Phenylendiamin mit reiner Ameisensäure und darauffolgender Destillation.

Die Konstitution der Benzimidazole brachte es mit sich, daß man glaubte, es müßten bei gewissen Imidazolen zwei isomere Formen vorkommen. Wird z. B. ein substituiertes o-Phenylendiamin der Orthokondensation mit Ameisensäure unterworfen, so sollte das Vorkommen zweier isomerer Formen der Fall sein, je nach der Stellung, die die Imidogruppe zum Substituenten einnimmt:



Nun hat man bisher nie zwei Isomere erhalten, stets nur eine Form.

Otto Fischer[1]) nimmt nun an, dass die Benzimidazole bezüglich der Lagerung der doppelten Bindung nicht isomer, sondern tautomer sind und zwar, daß virtuelle Tautomerie im Sinne von Pechmann[2]) vorliegt. Pechmann hat zuerst diese virtuelle Tautomerie bei den analog konstituierten Amidinen nachgewiesen, welche die allgemeine Formel haben:

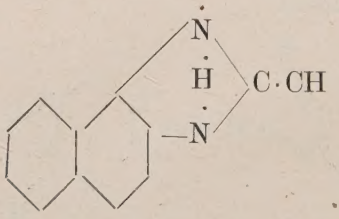


Nach Pechmann kann man für die virtuelle Tautomerie zwei Auffassungen annehmen:

1. Virtuell tautomere Verbindungen existieren in gewissermaßen razemischen Formen, welche durch Vereinigung je zweier Moleküle, der den beiden desmotropen Formeln entsprechenden Isomeren entstanden sind.

2. Nach van Laar herrscht eine wechselnde Bindung des Wasserstoffatoms zwischen den beiden Stickstoffatomen.

Diese letztere Anschauung vertritt nun auch O. Fischer, indem er annimmt, dass in den Benzimidazolen das Imidwasserstoffatom zwischen den beiden Stickstoffatomen oszilliert, wofür folgende Schreibweise angenommen werden kann:



[1]) Ber. 34, 4202.

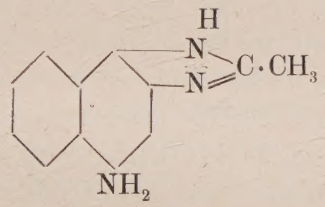
[2]) Ber. 28, 877.

Nun behauptet R. Medola[1]), dass er bei seinen Versuchen, die er mit Eynon, Eyre und Lane gemacht hat, beim μ-Methylnaphtimidazol zwei strukturisomere Formen erhalten hat.

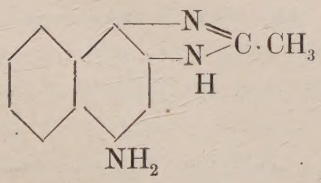
Wenn dies sich wirklich so verhielte, so liess sich die Ansicht von Otto Fischer nicht mehr aufrecht erhalten. Es wurde mir daher von Herrn Prof. Dr. O. Fischer der Auftrag zu Teil, die Versuche von Meldola einer Nachprüfung zu unterziehen.

Meldola behauptet, daß man aus dem 2,4-Dinitro-α-Acetnaphtalid, je nachdem man mit Zinn oder Eisen reduziert, zwei isomere Äthenyltriamidonaphtaline (μ-Methyl-4-Aminonaphtimidazole) erhält, deren Isomerie aus folgenden Formeln ersichtlich wird:

I.



II.



Aus diesen beiden Basen, von denen er die eine nur wasserhaltig[2]) erhielt, wurden durch Elimi-

[1]) Journ. chem. Soc. 83, 1185 (1903); Proc. chem. Soc. 20, 214; 21, 24; s. a. Centr. 1900, II, 972 und 1242; 1903, II, 1443; 1905, I, 613 und 826.

[2]) Journ. chem. Soc. 83, 1185. (Centralbl. 1903, II, 1444).

nierung der Aminogruppen und Ersatz durch Wasserstoff die beiden strukturisomeren μ-Methylnaphtimidazole erhalten. Das eine davon soll mit der von Prager[1]) als Harz beschriebenen Base indentisch sein, während die andere in Schuppen kristallisierende sogar aus siedendem Alkohol oder Anilin mit 1 Mol. H_2O gewonnen wurde, sie soll ferner bei 258° sich dunkel färben und bei 264 schmelzen. Die Prager'sche Base wird gewonnen durch mehrtägiges Behandeln von Äthenylbromnaphtylenamidin mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung.

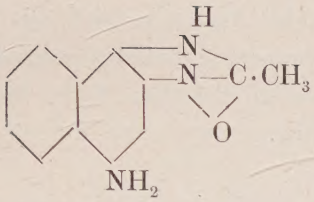
Ich stellte nun zunächst noch mal die Prager'sche Base dar; es stellte sich dabei heraus, daß dieselbe identisch ist mit der von O. Fischer[2]) mit Reindl und Fetzer aus $\alpha\beta$-Naphtylendiamin und Eisessig erhaltenen Base. (s. exp. Teil). Bei dem Vergleich, den ich dann mit der Base von Meldola machte, die ich genau nach dessen Angaben herstellte, ergab es sich, daß das zweite angeblich strukturisomere μ-Methylnaphtimidazol von Meldola gar kein μ-Methylnaphtimidazol ist, sondern eine Oxanhydrobase, welche zu der von St. von Niementowski[3]) entdeckten Klasse gehört. Das zweite strukturisomere Imidazol von Meldola ist daher entweder als Oxäthenylnaphtylendiamin oder als μ-Methylnaphtoxoimidazol zu bezeichnen, auch enthält es zwei H Atome weniger als Meldola angenommen hat. Das oben erwähnte wasserhaltige Aminoprodukt wäre dann ein Oxäthenyltriamidonaphtalin. Die Formeln für diese beiden Produkte wären dann folgende:

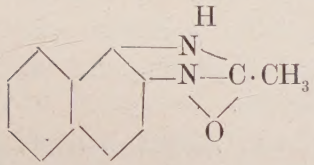
---

[1]) Ber. 18, 2161 (1885).

[2]) Ber. 34, 934 (1901).

[3]) Ber. 20, 1874 (1887); Ber. 25, 860 (1892.)





In dem anderen Teil meiner Arbeit versuchte ich festzustellen, daß das von Reindl[1]) dargestellte Monomethylnaphtimidazol ein desmotropes Gemenge sei. Neben dem von Reindl beschriebenen N-Methylnaphtimidazol vom Schmelzpunkt 88° soll noch ein viel höheres bei 136—137° schmelzendes existieren[2]). Ich hoffte eine Trennung erreichen zu können mit Hilfe der Pikrate, bekam auch zwei solche von verschiedenen Schmelzpunkten, aber die Analyse des höher schmelzenden ergab, daß es wahrscheinlich das Pikrat vom Dimethylnaphtimidazol war.

Da auf diesem Wege kein Ziel erreicht wurde, so versuchte ich den Nachweis der zwei isomeren Formen auf synthetischem Wege bringen zu können. Leider gelang dies jedoch auch nicht. Ich erhielt wohl das Monomethyl β-naphtimidazol vom F. P. = 84/85°, das durch Umkristallisieren aus Benzol und Ligroin den Schmelzpunkt 136° annahm, den es auch nach nochmaligem Umkristallisieren aus verdünntem

---

[1]) Dessen Dissertation, Erlangen 1900.

[2]) Journ. 73, 420 (1906), Anm. 2.

Alkohol beibehielt. Dagegen stieß ich auf Schwierigkeiten das Monomethyl α-naphtimidazol darzustellen, und zwar bestanden dieselben darin die Acetylgruppe aus dem 2,4-Dinitromonomethyl α-acetnaphtalid abzuspalten.

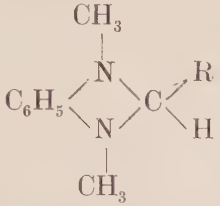
Dann habe ich noch das von Bamberger und Berlé[1]) dargestellte m-Methyl α-Benzylidenmethylbenzimidazol der Methylierung und nachfolgenden Aufspaltung unterworfen.

Wie schon oben erwähnt entstehen die Imidazole verhältnismäßig leicht, schwierig ist es jedoch dieselben zu spalten. Man hatte lange Zeit kein Mittel, um eine Hydrolyse zu bewirken. Bamberger und Berlé[2]) fanden dann, daß sich die Benzimidazole durch Einwirkung von Benzoylchlorid und Natronlauge unter Bildung von Dibenzoyl-o-Phenylendiamin aufspalten ließen. Diese Spaltung tritt jedoch nur ein, wenn das Imidazol in seiner einfachsten Form vorliegt. O. Fischer[3]) fand dann noch eine neue allgemeiner anwendbare Methode zur Aufspaltung der n, n'-dialkylierten Benzimidazole durch kochende wässerige oder alkoholische Natron- bezw. Kalilauge. Sobald jedoch am μ-Kohlenstoff noch ein anderes Radikal vorhanden ist, tritt keine Hydrolyse ein; auch Substituenten im Benzolkern, z. B. zwei Methylgruppen, dann Radikale, die an den beiden Stickstoffatomen sitzen, vermögen die Hydrolyse zu verhindern oder zu verzögern. Auf die Spannungsverhältnisse im

---

[1]) Ann. 273, 315.
[2]) Ann. 273, 342; Ber. 25, 278.
[3]) Ber. 34, 930.

Imidazolring hat Otto Fischer[1]) aufmerksam gemacht, indem er sagt, daß die vom Typus:



sich ableitenden Substanzen sich alle leicht in die Komponenten spalten lassen, daß aber, wenn der am μ-Kohlenstoff befindliche Wasserstoff in Hydroxyl verwandelt ist, die Substanzen mit Ausnahme des Falles, wo R = H ist, schwer spaltbar sind.

Otto Fischer[2]) hat dann festgestellt, daß man solche schwer spaltbaren Karbinole durch Reduktion leicht spalten kann.

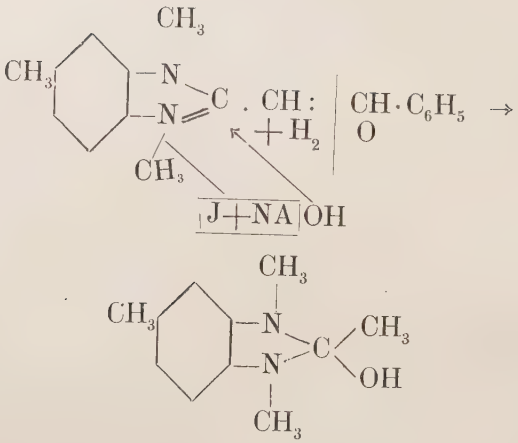
Das oben erwähnte m-Methyl α-Benzylidenmethyl-n-n'-dimethylbenzimidazol würde, obiger Formel entsprechend, bei der R = Phenyl, Methyl etc. ist, ein schwer spaltbares Karbinol haben. Die Spaltung gelang vollkommen nach der Reduktionsmethode; auch trat Spaltung ein, wenn man das Jodmethylat mit alkoholischer Kalilauge im Einschlußrohr auf 150—160° 2—3 Stunden erhitzte.

Das Karbinol selbst konnte ich nicht kristallinisch erhalten, durch die Hydrolyse wird nämlich die doppelte Bindung gelöst und Bittermandelöl abgespalten. Durch Verunreinigungen, die sich nicht entfernen ließen, wurde wohl die Kristallisation verhindert, ich hätte sonst das Karbinol des μ-Methyl-n-dimethyltolimidazols vom Schmelzpunkt 168° erhalten müssen.

---

[1]) 34, 4203.

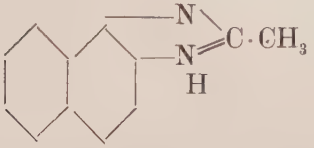
[2]) Journ. 73, 421 (1906).


CH3
CH3
N
N
C . CH:
+H2
CH3
CH·C6H5
O
J+NA
OH
CH3
CH3
N
N
C
CH3
OH
CH3

Experimenteller Teil.

Prager'sche Base.

(Äthenylnaphtylendiamin).



Zur Gewinnung der Prager'schen Base geht man vom α-Acetnaphtalid[1]) aus. 100 g α-Naphtylamin wurden mit 150—160 g Eisessig und Essigsäureanhydrid (zu gleichen Teilen) 3—4 Stunden gekocht. Der nach dem Erkalten abgeschiedene Kristallbrei wurde abgesaugt und mit Wasser gewaschen. 10 g dieses α-Acetnaphtalides wurden zur Darstellung von Bromacetnaphtalid[2]) in Eisessig gelöst, und hierzu dann 9 g Brom gefügt; nach kurzer Zeit schieden sich Kristalle ab, die abgesaugt, mit Wasser und Eisessig gewaschen, und aus Alkohol zweimal umkristallisiert wurden. (Diese Darstellungsart, wie sie Meldola angibt, ergab die beste Ausbeute.) Aus diesem Bromacetnaphtalid wurde das Bromnitroacetnaphtalid[3]) dargestellt, indem man 10 g des

[1]) Ann. 183, 259.

[2]) Ber. 11, 1905/06.

[3]) Ann. 183, 260.

ersteren in Eisessig löst und bei 60—70° mit 5 g rauchender Salpetersäure nitriert; das nach dem Erkalten ausgeschiedene kristallinische Produkt wurde zu Bromäthenylnaphtylendiamin[1]) weiter verarbeitet. 7 g fein gepulvertes Bromnitroacetnaphtalid wurden in die heiße Lösung von 30 g Zinnchlorür in konzentrierter Salzsäure eingetragen, dann weiter erwärmt bis zur eintretenden Reaktion. Nach dem Erkalten wurde das abgeschiedene Zinndoppelsalz abgesaugt und aus der wässerigen Lösung desselben das Zinn heiß mit Schwefelwasserstoff gefällt. Beim Erkalten der heißen, stark salzsauren Lösung schied sich das salzsaure Salz des Bromäthenylnaphtylendiamins aus. Es wurde in alkoholischem Ammoniak in der Kälte gelöst, mit Wasser verdünnt und der entstandene Niederschlag in der Hitze gelöst. Beim Erkalten kristallisierte die Base in weißen kleinen Nadeln aus. Aus dieser erhielt man dann das Äthenylnaphthylendiamin (Prager'sche Base).[2]) 5 g Bromäthenylnaphtylendiamin wurden in absol. Alkohol gelöst und mit 80 g $2^1/_2$%igen Natriumamalgam 2—3 Tage lang auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, bis eine heftige H-Entwicklung das Ende der Reaktion anzeigte, dann mit Wasser verdünnt und die milchige Trübung mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde mit Wasser gewaschen und über Kaliumkarbonat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb eine zähflüssige Masse, welche bei Prager erst allmählich im Vakuum fest wurde. Nun hatte Otto Fischer[3]) mit Reindl und Fetzer aus

[1]) Ber. 18, 2160 (1885).
[2]) Ber. 18, 2161 (1885).
[3]) Ber. 34, 934 (1901).

$\alpha\beta$-Naphthylendiamin und Eisessig eine schön kristallisierende Base vom Schmelzpunkt 168/169° (der korrig. Schmelzpunkt ist 172/173°) erhalten; ich impfte mit einigen Kristallen dieser Base die Prager'sche, welche in wenig verdünntem Holzgeist gelöst war, und nach kurzer Zeit erstarrte die ganze Masse zu einem Brei von Kristallen, welche abgesaugt und aus verdünnten Holzgeist umkristallisiert wurden. Sie erwiesen sich als identisch mit der von Otto Fischer dargestellten Base, der Schmelzpunkt war derselbe, 172°, und die Salze verhielten sich in ihren Eigenschaften genau wie die der Fischer'schen Base; auch wurde das Pikrat dargestellt, welches ebenfalls den Schmelzpunkt 252/53° hatte. 80—90% reinen μ-Methylnaphtimidazols konnten so aus der zähen Masse gewonnen werden.

Markfeld'sche Base.

(Äthenyldiamidonaphtalin.)

Diese Base stellte ich auch noch einmal her, sie ist identisch mit der Prager'schen und sollte isomer mit der Meldola'schen Base sein[1]).

Dinitroacetnaphtalid[2]), das man durch Nitrieren von α-Acetnaphtalid erhält, wurde zu Äthenyltriamidonaphtalin-Chlorhydrat[3]) weiterverarbeitet. 45 g Dinitroacetnaphtalid wurden mit 350 ccm Alkohol und 140 g Eisenspähnen gemischt und auf dem Wasserbade erhitzt; man ließ 275 g Salzsäure langsam hinzutropfen und erhielt dann noch 1—1½ Stunden im

[1]) Chem. Centr. 1900, II, 972.

[2]) Ann. 183, 273.

[3]) Ber. 31, I, 1174.

Sieden. Der Alkohol wurde dann mit Wasserdampf abdestilliert und die Flüssigkeit heiß vom unveränderten Eisen abfiltriert. Beim Erkalten schied sich dann auf Zusatz von conc. Salzsäure das Chlorhydrat ab, das aus Wasser, nach Kochen mit Tierkohle, unter Zusatz von Salzsäure umkristallisiert wurde. Die Markfeld'sche Base wurde hieraus gewonnen, indem man das Chlorhydrat in wenig Wasser löste und mit viel verdünnter Schwefelsäure versetzte, dann mit Natriumnitrit unter Eiskühlung diazotierte, bis unter Rühren alles in Lösung gegangen war. Die Diazolösung wurde dann in viel heißen Alkohol gegossen und am Rückflußkühler noch kurze Zeit gekocht. Nachdem der Alkohol abdestilliert war, wurde die zurückbleibende Flüssigkeit mit Äther aufgenommen, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Der Äther wurde dann abdestilliert und die zurückbleibende zähe Masse in verdünntem Holzgeist gelöst, aus welchem sich die Base allmählich in weißen Kristallen abschied. Dieselben hatten nach dem Umkristallisieren den Schmelzpunkt 172°, der Schmelzpunkt des Pikrates war 253°.

Meldola'sche Base.

Diese wurde genau nach den Angaben von Meldola[1]) dargestellt. 2,4-Dinitroacetnaphtalid wurde mit wenig Alkohol versetzt und mit Zinn und conc. Salzsäure 2 Stunden gekocht. Während der Reduktion schied sich schon das Zinndoppelsalz ab, es wurde abfiltriert, in heißem Wasser gelöst, und das Zinn mit Schwefelwasserstoff entfernt. Mit Salzsäure versetzt erhielt man dann das Chlorhydrat des

[1]) Chrm. Soc. 1903, Vol. 83 u. Jahresber. Will, 87, 940.

Athenyltriaminonaphtalins. Es wurde in Wasser gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure ersetzt, und diazotiert. Die Diazolösung wurde dann in Alkohol gegeben, zuerst schwach erwärmt, dann längere Zeit am Rückflusskühler gekocht, bis kein Stickstoff mehr entwich. Man versetzte mit Wasser, destillierte den Alkohol ab und neutralisierte mit Ammoniak in der Kälte, worauf sich die rohe Base kristallinisch abschied. Sie wurde aus einem Gemisch von Benzol und Alkohol umkristallisiert. Ich erhielt das sogenannte zweite Äthenyldiaminonaphtalin mit den Eigenschaften, wie sie von R. Meldola, Eyre und Lane angegeben werden. Die dort angegebene Formel $C_{12}H_{10}N_2 + H_2O$ erscheint jedoch schon nach den Versuchen von Meldola und seinen Mitarbeitern sehr zweifelhaft; denn diese Base behält das vermeintliche Kristallwasser so fest, dass es ohne Zersetzung nicht ausgetrieben werden kann. Ich habe die Base zuerst bei 90° getrocknet, dann im Xylolbad bei 140° je 2 Stunden 2—3 mal, eine Gewichtsabnahme war nicht festzustellen. Meldola gibt ferner an, dass beim Umkristallisieren aus siedendem Anilin das Kristallwasser bei der Substanz bleibt; auch dieser Versuch wurde von mir wiederholt, ohne eine Gewichtsabnahme zu erhalten. Ferner fand ich den Schmelzpunkt, richtiger Zersetzungspunkt, 264° bestätigt, bei 246/47° färbt sich die Substanz dunkel, um dann bei 264° unter Zersetzung zu schmelzen. Die Prager'sche Base ist unzersetzt flüchtig, es ist daher nicht einzusehen, dass das Isomere, das sich nur durch die verschiedene Lagerung der doppelten Bindung im Imidazolring

[1]) Transactions of the Chem. Soz. 83, 1190 u. 1191 (1903).

von ihr unterscheidet, nicht auch unzersetzt flüchtig sein soll. Bei der Reduktion geht die Base vom Schmelzpunkt 264° in die bei 172° schmelzende über. Ich erhitzte ein Gemisch der Base mit etwas Eisenpulver, dabei entstand ein Destillat, das nach dem Umkristallisieren aus Holzgeist bei 172° schmolz. Alle diese Eigenschaften, hoher Schmelzpunkt, Schwerlöslichkeit der Substanz, Zersetzung bei der Destillation, und das Verhalten bei der Reduktion, finden wir bei den Oxanhydrobasen Niemontomskis[1]). Dieses zweite angeblich strukturisomere μ-Methylnaphtimidazol von Meldola muß also zu dieser Klasse von Körpern gehören. Auch stimmten die Analysen, die ich machte bei weitem besser für die Formel $C_{12}H_{10}N_2O$, als für $C_{12}H_{12}N_2O$.

Berechnet für $C_{12}H_{12}N_2O$:

C = 72; H = 6; N = 14,0%.

Berechnet für $C_{12}H_{10}N_2O$:

C = 72,7; H = 5,1; N = 14,1%.

Gefunden (von Meldola):

C = 72,28; H = 5,55; N = 14,21 u. 14,06%.

Gefunden (von mir):

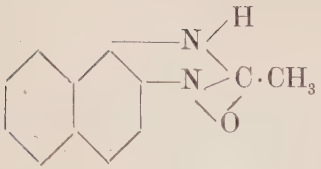
C = 72,41; H = 5,32; N = —%.
C = 72,50; H = 5,16; N = —%.

0,1968 g Subst. gaben 0,5225 g CO_2 und 0,0935 g H_2O.
0,1844 g Subst. gaben 0,4902 g CO_2 und 0,0850 g H_2O.

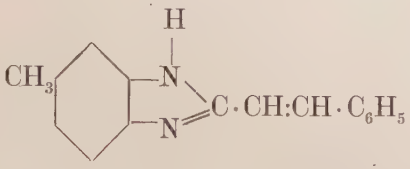
Der Meldola'schen Base muß also folgende Formel zukommen:

---

[1]) Ber. 20, 1874 (1887); Ber. 25, 860 (1892).



m-Methyl$^{\alpha}$-Benzylidenmethylbenzimidazol.



Diese Base gewinnt man nach Bamberger und Berlé[1]) aus μ-Methyltolimidazol und Benzaldehyd. 20 g 1. 3. 4.— Toluylendiamin wurden mit 20 g Eisessig und etwas Essigsäureanhydrid 2—3 Stunden gekocht, dann wurde die überschüssige Essigsäure abdestilliert und das gebildete μ-Methyltolimidazol überdestilliert, welches aus Alkohol dann umkristallisiert wurde. 10 g dieser Base wurden dann mit 10 g Benzaldehyd 2 Stunden im Ölbad auf 200° erhitzt, dann die rotbraune dicke Flüssigkeit in salzsäurehaltiges Wasser gegossen, worauf sich das Chlorhydrat abschied. Der überschüssige Benzaldehyd wurde durch Wasserdampf ausgetrieben. Das Chlorhydrat, aus heißem Wasser umkristallisiert, wurde zur Abscheidung der Base in Alkohol gelöst und dann in ein großes Volumen NH_3-haltigen Wassers eingegossen. Das Benzylidenderivat schied sich alsdann in weißen Flocken ab. Es enthält $^1/_2$ Mol. Kristallwasser und schmilzt bei 108—110°.

---

[1]) Ann. 273, 315.

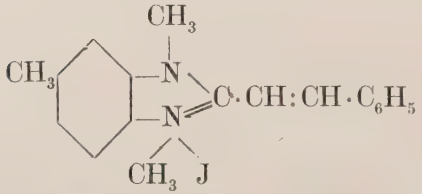
Pikrat.

Ich stellte das Pikrat der Base dar aus dem Chlorhydrat in heißer alkoholischer Lösung und einer solchen von Natriumpikrat. Es kristallisierte in gelben rhomboëdrischen Blättchen, welche unter Zersetzung bei 280° schmolzen.

Oxalat.

Die absolut alkoholische Lösung der Base wurde heiß mit einer ebensolchen von Oxalsäure versetzt. Nach einiger Zeit, bis die Lösung abgekühlt war, versetzte ich mit einigen Tropfen Äther, worauf das Oxalat in feinen weißen Nadeln auskristallisierte; aus Alkohol umkristallisiert hatte es den Schmelzpunkt 238/39°.

Methylierung der Base.



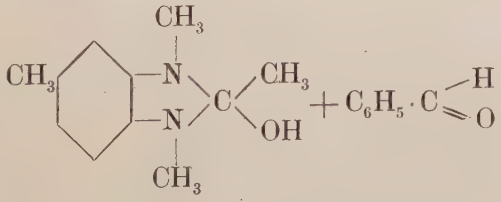
6 g der Base wurden mit 6 g Jodmethyl und etwas Holzgeist im Einschlußrohr 4 Stunden auf 110° erhitzt. Die ausgeschiedenen dunkelgelb gefärbten konzentrisch gruppierten Nadeln wurden zuerst durch Umkristallisieren aus Wasser, in welchem sie jedoch sehr schwer löslich sind, gereinigt. Aus absol. Alkohol umkristallisiert waren es gelblich weiße, feine Nadeln, die bei 234/35° schmolzen. Rohausbeute betrug 5 g. Die Jodbestimmung des im Xylolbad getrockneten Körpers ergab:

Gefunden:
$J = 32{,}56\%$
Berechnet für $C_{17}H_{17}N_2J$:
$J = 32{,}95\%$.

0,1660 g Subst. gaben 0,1012 g AgJ.

Darstellung des Karbinols.

1 g der Base wurde mit wässrig-alkoholischer Kalilauge bis zur Lösung versetzt und kurze Zeit auf dem Wasserbade erhitzt; dabei trat deutlich der Geruch nach Benzaldehyd auf. Die Lösung wurde dann mit Wasser gefällt und mit Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen über Ätzkali wurde der Äther abdestilliert, der harzige Rückstand löste sich in Benzol und Ligroin, konnte jedoch kristallinisch nicht erhalten werden, da jedenfalls Verunreinigungen dabei waren, die nicht entfernt werden konnten. Ich hätte sonst, da Benzaldehyd an der doppelten Bindung abgespalten wurde, das Karbinol vom μ-Methyl-N-dimethyltolimidazol vom Schmelzpunkt 168° erhalten müssen.



Aufspaltung des Karbinols.

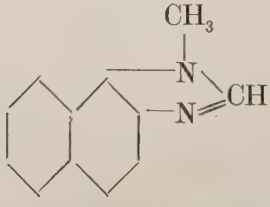
Da ich das Karbinol nicht in reinem Zustande erhalten hatte, so ging ich vom Jodmethylat aus, das ja mit Alkali das Karbinol liefert. 1 g desselben wurde in Alkohol und mit alkoholischem Kali längere

Zeit gekocht. Es blieb unverändert; mit Ferrichlorid und Salzsäure entstand keine Azinfärbung. Dagegen war es unter Druck aufspaltbar; nach 2—3 stündigem Erhitzen im Einschlußrohr auf 140—150° machte sich ein ziemlich starker Geruch nach Zimmetsäureester bemerkbar, und mit Eisenchlorid und Salzsäure trat Azinfärbung ein, jene Reaktion, die für das entstandene o-Diamin charakteristisch ist.

Aufspaltung durch Reduktion.

1 g des Jodmethylates wurde in Alkohol gelöst und mit ca. 3 g Natrium reduziert. Die Lösung wurde dann mit Wasser verdünnt, angesäuert und der Alkohol mit Wasserdampf übergetrieben; dabei trat wieder der intensive Geruch des Zimmtsäureesters auf. Danach wurde die Flüssigkeit alkalisch gemacht, wobei sich ein deutlicher Geruch nach Benzaldehyd entwickelte. Es muß also die Zimmetsäure durch das wässrige Alkali weiter gespalten werden. Nach dem Durchleiten von Wasserdampf ließ sich in dem Destillat das entstandene o-Diamin leicht durch die Azinfärbung nachweisen.

Monomethylnaphtimidazol.



Dieses Monomethylnaphtimidazol, das von Reindl[1]) dargestellt wurde, soll in zwei isomeren Formen vor-

[1]) Dessen Dissertation, Erlangen 1900.

kommen[1]) Um dies näher zu untersuchen, stellte ich das Imidazol nach den Angaben von Reindl dar. Man geht vom 1·2-Naphtylendiamin aus, das man durch Reduktion des bekannten Azofarbstoffes, des Benzolazo-β-naphtylamins erhält[2]), und kondensiert es mit Ameisensäure[3]). Das so erhaltene Imidazol vom Schmelzpunkt 177/78° wurde dann der Monomethylierung unterworfen. Das aus verdünntem Alkohol umkristallisierte Monomethylprodukt begann bei 84/85° zusammenzusintern, bei 88/89° zu schmelzen und war vollständig geschmolzen bei 130°. Das offenbar vorliegende Gemenge hoffte ich mit Hilfe der Pikrate trennen zu können. Zu diesem Zwecke wurde das Methylprodukt in heißem Alkohol gelöst, und hiezu eine ebenfalls heiße Lösung von Pikrinsäure in Alkohol gegeben, es schied sich sofort ein Kristallbrei von gelben Nadeln ab, der bald abfiltriert wurde; der Schmelzpunkt dieses Pikrates war nicht einheitlich, bei 210—215°. Nach längerem Stehen der Mutterlauge kristallisierten nochmals gelbe feine Nadeln aus, die unscharf bei 230—248° schmolzen. Um die Pikrate zu trennen und zu reinigen wurden sie nochmals zusammen in verdünntem Alkohol gelöst, dabei zeigte es sich, daß ein Teil sich sehr leicht löste; er wurde von dem schwer löslichen Teil getrennt. Beim Erkalten kristallisierten feine gelbe Nadeln aus, die nochmals umkristallisiert, den Schmelzpunkt 204° hatten. Der schwer lösliche Teil löste sich nach langem Kochen in viel verdünntem Alkohol; beim langsamen Erkalten kristallisierten daraus hellgelbe

[1]) Journ. 73, 426, Anm. 2 (1906).

[2]) Beilst. IV, 1392.

[3]) Ber. 32, 1312; 25, 2714; 34, 933.

lange prismatische Nadeln, die bei 250/51° schmolzen. Zum Vergleich wurde das Pikrat des Naphtimidazols dargestellt, das auch bei 250/51° schmilzt, es war jedoch bedeutend leichter löslich in Alkohol, wie obiges Pikrat von F·P. = 250/51°. Die Analyse des im Toluolbade getrockneten Pikrates (F·P. = 250/51°) ergab folgende Zahlen:

Gefunden:

C = 53,87; H = 4,4 %.

Berechnet für $C_{18}H_{13}N_5O_7$:

C = 52,55; H = 3,16 %.

0,1459 g Subst. ergaben 0,2882 g CO_2 und 0,0573 g H_2O.

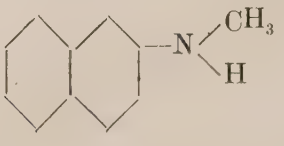
Es war also für das Monomethylprodukt zu viel gefunden worden. Die Berechnung für das Dimethylprodukt ergab näher liegende Zahlen:

Berechnet für $C_{19}H_{15}N_5O_7$:

C = 53,50 %; H = 3,5 %.

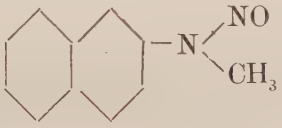
Ich stellte daher das Pikrat des Dimethylnaphtimidazols her, es war genau so schwer löslich in Alkohol wie das Pikrat vom Schmelzpunkt 250/51°; es hatte den Schmelzpunkt 246°. Da ich also auf diese Art keine reinen Pikrate vom Monomethylnaphtimidazol erhalten konnte, so versuchte ich es auf synthetischem Wege, und zwar stellte ich zunächst das Monomethyl*β*-naphtimidazol dar.

Monomethyl *β*-naphtylamin.



Reindl[1]) hatte schon aus dieser Base, die er nach dem Verfahren von Pechmann[2]) dargestellt hatte, das Benzolazoβ-methylnaphthylamin hergestellt, jedoch wegen der schwierigen Darstellung und der schlechten Ausbeute die Darstellung des Monomethylβ-naphtimidazols aufgegeben. Ich schlug daher einen anderen Weg ein:

29 g β-Naphtylamin wurden in wenig Alkohol gelöst und dann mit 13 g Dimethylsulfat auf dem Wasserbade 20 Minuten gekocht. Nach dem Erkalten wurde mit Äther das methylschwefelsaure β-Naphtylamin ausgefällt. In der Lösung befand sich das Monomethyl β-naphtylamin, das zum Zwecke der Reinigung in das Nitrosamin verwandelt wurde:



Aus der ätherisch-alkoholischen Lösung wurde der Äther und ein Teil des Alkohols abdestilliert, mit Schwefelsäure angesäuert und diazotiert. Das abgeschiedene Nitrosamin wurde mit Äther aufgenommen, mit Natronlauge und Wasser gewaschen, mit Tierkohle durchgeschüttelt und über Ätzkali getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers und Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol erhielt ich das Nitrosamin in perlmutterglänzenden Blättchen, die schwach rosa gefärbt waren; der Schmelzpunkt war 88° (nach Pechmann 90°). Aus 29 g β-Naphtylamin erhielt ich 10 g Nitrosamin. Das Nitrosamin wurde dann wieder

---

[1]) Dessen Dissertation, Erlangen 1900.

[2]) Ber. 28, 2370; 30, 1785.

in das Monomethylβ-naphtylamin zurück verwandelt, indem man es in Alkohol löste und mit Zinn und Salzsäure reduzierte. Beim Erkalten schied sich das Zinndoppelsalz in weißen Nadeln ab; es wurde abgesaugt, mit Natronlauge versetzt und mit Wasserdampf hierauf das Monomethyl β-Naphtylamin solange übergetrieben, bis eine Probe des Destillates mit Natronlauge keine Trübung mehr gab. Die milchige Flüssigkeit wurde ausgeäthert und der Ätherauszug mit Ätzkali getrocknet. Nachdem der Äther abdestilliert war, hinterblieb das Monomethyl β-naphtylamin als dunkelbraun gefärbte Flüssigkeit zurück. Aus 50 g Nitrosamin erhielt ich 30 g obigen Amins.

Benzolazo-monomethyl β-naphtylamin.

30 g Monomethyl β-naphtylamin wurden in verdünntem Alkohol gelöst und unter Zusatz von etwas Pyridin mit der berechneten Menge Diazobenzolchloridlösung gekuppelt. Nach Zusatz von etwas Natriumacetat schied sich der Farbstoff in feinen orangeroten Nadeln ab, welche nach mehrmaligem Umkristallisieren den Schmelzpunkt = 81° hatten. Da letzterer nun mit dem von Reindl[1]) angegebenen differierte, so machte ich eine Analyse, welche jedoch richtige Werte ergab.

Gefunden:

C = 78,14%; H = 6,17%.

Berechnet für $C_{17}H_{15}N_3$:

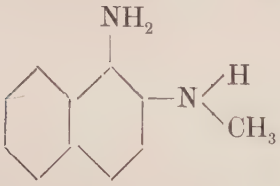
C = 78,16%; H = 5,75%.

---

[1]) Reindl hat den Schmelzpunkt = 84° zu hoch angenommen, ich habe denselben in den verschiedensten Apparaten bestimmt, ihn jedoch nicht höher wie 81° gefunden.

0,1816 g Subst. ergaben 0,5203 g CO_2 und 0,1002 g H_2O.

Monomethyl β-naphtylendiamin.



Dieses bisher noch nicht dargestellte Diamin wurde durch Reduktion des eben beschriebenen Azofarbstoffes erhalten. Zur Reduktion wendete ich die von Granmougin [1]) beschriebene Methode mit Natriumhydrosulfit an. Der Azofarbstoff wurde in wenig Alkohol gelöst, dann mit in Wasser aufgeschlemmtem $Na_2S_2O_4$ versetzt und auf dem Wasserbade erhitzt. Die dunkelrote Farbe verschwand bald und ging in hellgelb über, womit die Reduktion beendet war. Die Lösung wurde vom überschüssigen Natriumhydrosulfit abfiltriert. Nach Zusatz von etwas Ammoniak, um die schweflige Säure zu binden, und vorsichtigem Versetzen mit Wasser schied sich das Diamin als braunes Öl ab. Die Lösung wurde mit Soda versetzt, und mit Wasserdampf Alkohol und Anilin übergetrieben, danach das Diamin mit Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung, welche etwas Fluoreszens zeigte, wurde getrocknet; nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb das **Monomethyl-β-naphtylendiamin** als dunkelbraun gefärbtes Öl zurück.

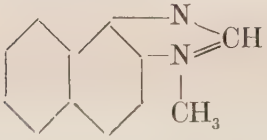
---

[1]) Ber. 39, 2494.

Chlorhydrat des Diamins.

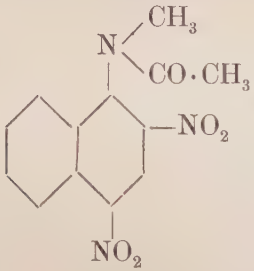
Die ätherische Lösung des Diamins wurde mit alkoholischer Salzsäure versetzt, es fiel sofort das Chlorhydrat aus, das sich jedoch nach kurzer Zeit dunkelrosa färbte.

Monomethyl β-naphtimidazol.



10 g des Diamins wurden mit 20 g Ameisensäure 6—8 Stunden im Ölbad auf 130—140° erhitzt. Die überschüssige Ameisensäure wurde dann abdestilliert, und die dicke braunrot gefärbte Flüssigkeit im Vakuum destilliert. Das Imidazol ging als hellbraun gefärbtes Öl über, das bald kristallinisch erstarrte. Es wurde aus verdünntem Alkohol, nach Kochen mit Tierkohle, mehrmals umkristallisiert und schied sich in großen weissen säulenförmigen Nadeln ab, welche den Schmelzpunkt 84/85° hatten. Aus Benzol und Ligroin mehrmals umkristallisiert nahmen sie den Schmelzpunkt 136° an. Dies bei 136° schmelzende Produkt wurde nun wieder aus verdünntem Alkohol umkristallisiert und im Vakuumexsiccator getrocknet; der Schmelzpunkt blieb jedoch bei 136°. Das Monomethyl β-naphtimidazol scheint also in zwei Modifikationen zu existieren, ist jedoch die niedriger schmelzende durch Umkristallisieren in die höher schmelzende übergeführt, so läßt sie sich durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol nicht minder in die erstere zurückverwandeln.

2. 4-Dinitromonomethyl α-Acetnaphtalid.



Um zu dem Monomethyl α-naphtimidazol zu kommen, versuchte ich vom α-Naphtylamin auszugehen. α-Naphtylamin wurde acetyliert und dann mit rauchender Salpetersäure in das 2. 4-Dinitroacetnaphtalid verwandelt. 10 g hiervon wurden in Methylalkohol aufgeschlemmt und mit einer Lösung von 1 g Natrium in Holzgeist versetzt, um es in das Natriumsalz zu verwandeln, dann mit 6 g Jodmethyl auf dem Wasserbade unter Quecksilberdruck erhitzt, solange bis die dunkelrote Farbe der Lösung in dunkelbraun übergegangen war, was etwa nach 1 Stunde eingetreten war. Das Methylprodukt schied sich dann beim Erkalten in gelb-braunen rhombischen Blättchen ab, die nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol (unter Zusatz von Tierkohle) eine hellgelbe Farbe hatten. Der Schmelzpunkt war 135°. Ist der Körper rein, so darf eine in Wasser suspendierte Probe bei ganz gelindem Erwärmen mit 1—2 Tropfen Natronlauge keine rote Färbung geben. Die im Toluolbad getrocknete Substanz wurde analysiert:

Gefunden:

C = 53,91%; H = 4,31%.

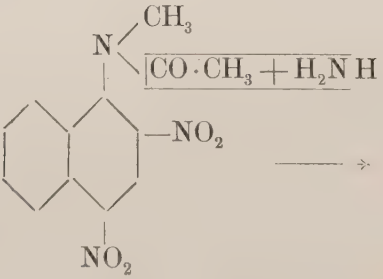
Berechnet für $C_{13}H_{11}N_3O_5$:

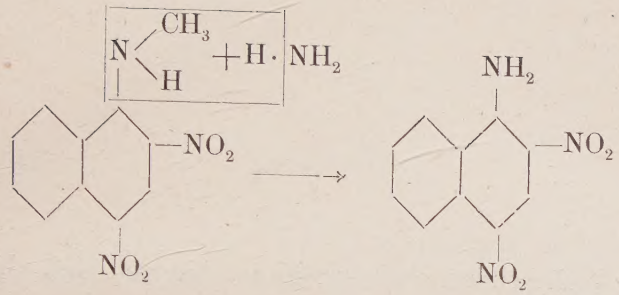
C = 53,98%; H = 3,81%.

0,1636 g Subst. ergaben 0,3234 g CO_2 und 0.0629 g H_2O.

Abspaltung der Acetylgruppe.

Trotz der verschiedensten Versuche gelang es nicht die Acetylgruppe so abzuspalten, dass man zu dem Dinitromonomethyl α-naphtylamin gekommen wäre; ich versuchte es mit Säuren und Alkalien in verschiedenen Konzentrationen, auch unter Druck bei 100° und höher. Entweder war dann das Produkt nicht angegriffen worden, oder ich erhielt verharzte Schmieren, die sich nicht weiter verarbeiten ließen. Mit 70%iger Schwefelsäure erhielt ich bei 6stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade einen hellbraun gefärbten Körper, der aus Benzol und Ligroin in feinen kleinen rotbraunen Nadeln jedoch äußerst schwer kristallisierte und bei 160° schmolz. Jedoch war die Ausbeute so gering, daß es nicht einmal zu einer Analyse genügte. Mit alkoholischem Ammoniak erhielt ich im Einschlußrohr bei 140° gelbgefärbte feine Nadeln, die bei 136° schmolzen; die Ausbeute war fast quantitativ. Es hatte sich Dinitronaphtylamin gebildet, indem wohl erst die Acetylgruppe gegen H ausgetauscht wurde und dann die Methylaminguppe durch weitere Einwirkung von Ammoniak durch NH_2 ersetzt wurde.




CH3
N
H
+H·NH2
NO2
NO2
NH2
NO2
NO2

Vorliegende Arbeit wurde am hiesigen Kgl. chemischen Universitäts-Institut im Laboratorium des Herrn Professor Dr. O. Fischer angefertigt. Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer für die liebenswürdige Unterstützung, die er mir jederzeit hatte zu Teil werden lassen, und für das Interesse, das er meinen Studien entgegenbrachte, meinen allerherzlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Hermann, Karl, Ferdinand Klöffler, wurde am 24. Juli 1878 zu Kassel als der Sohn des Bürgermeisters und Landesrats a. D. Hermann Klöffler und seiner Ehefrau Emilie geb. Mertz, geboren. Ich bin preußischer Staatsangehöriger und bekenne mich zum ev.-ref. Glauben. Meinen ersten Unterricht erhielt ich an einer Privat-Vorschule, dann besuchte ich das Kgl. Wilhelms-Gymnasium zu Kassel und das Real-Progymnasium zu Hofgeismar, an dieser Anstalt bestand ich Ostern 1895 mein Einjährig-freiwilligen Examen; dann kam ich auf das Realgymnasium zu Kassel, wo ich im Herbst 1898 mein Abiturienten-Examen bestand. Ich besuchte dann die Universitäten zu München und Marburg, wo ich mich dem Studium der Chemie widmete. Aus Gesundheitsrücksichten war ich dann einige Zeit Landwirt, um dann im Herbst 1904 mein chemisches Studium zu München wieder aufzunehmen. Im Sommer-Semester 1905 bezog ich die hiesige Universität, an welcher ich am 22. Februar 1906 mein Verbands-Examen bestand.